

УДК 664.34:637.144

С. А. Ламоткин, Г. Н. Ильина

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ
К ОКИСЛЕНИЮ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАСЛОЖИРОВЫХ ПРОДУКТОВ**

Проведены исследования по окислению рапсового и кукурузного масел при температуре 180°C в присутствии газообразного азота. Исследовано влияние кислорода воздуха на окисление растительных масел путем барботирования масел кислородом воздуха на протяжении 120 ч. Определены основные показатели качества растительных масел: кислотное и перекисное числа. Исследован жирнокислотный состав растительных масел, определено соотношение полиненасыщенных жирных кислот. Получены зависимости, отражающие влияние температуры и кислорода воздуха на соотношение ω -3 и ω -6 кислот в растительных маслах. Проведен анализ влияния выбранных параметров на качественные характеристики растительных масел.

Кроме того, даны практические рекомендации по возможности использования исследованных масел в качестве базы при создании купажей для фритюра со сбалансированным жирнокислотным составом.

Ключевые слова: термоокисление, барботирование, газожидкостная хроматография, жирнокислотный состав, полиненасыщенные жирные кислоты, оптимизированный состав.

S. A. Lamotkin, G. N. Il'ina

Belarusian State Technological University

**VEGETABLE OILS' STABILITY TO OXIDATION
IN NEW FUNCTIONAL FATTY PRODUCTS DEVELOPMENT**

Thermal oxidation investigations of canola and corn oils at the temperature 180°C in the nitrogen gas environment was carried out. The influence of atmospheric oxygen on the oxidation of vegetable oils by bubbling during 120 hours was studied. The main quality indices of vegetable oils: acid and peroxide numbers were analyzed. Fatty acid composition of vegetable oils was investigated, the ratio of polyunsaturated fatty acids was defined. The dependencies, reflecting the influence of temperature and oxygen on the air to the ratio ω -3 and ω -6 acids in vegetable oils were determined. The influence of selected parameters on the quality characteristics of vegetable oils was analyzed.

In addition, the practical recommendations on the possibility of using researched oils as a base when creating blends for deep-frying with a balanced fatty acid composition were formulated.

Key words: termooxidation, bubbling, gas-liquid chromatography, fatty acid composition, polyunsaturated fatty acids, optimized structure.

Введение. Растительные масла представляют собой сложную многокомпонентную систему, основой которой являются триацилглицеролы. В состав триацилглицеролов входят жирные кислоты, различающиеся по длине цепи, степени ненасыщенности и изомерии. Наличие в жирных кислотах двойных связей делает их высоко реакционноспособными, особенно в отношении кислорода. Взаимодействие три-ацилглицеролов с кислородом приводит к различным деструктивным изменениям три-ацилглицеролов с образованием большого количества продуктов, неблагоприятных в физиологическом отношении [1].

В настоящее время хорошо известно, что на процесс окисления растительных масел влияет множество условий, среди которых влага, энзиматические, фото- и термопроцессы, присутствие металлов переменной валентности и т. д.

Как показано авторами [1], причинами инициирования процессов окисления растительных масел являются различные формы активированного кислорода. Такая активация молекулярного кислорода вовлекает в реакцию окисления не только триацилглицеролы, но и сопутствующие компоненты – токоферолы, пигменты, фосфолипиды. Установлена роль естественных ингибиторов окисления – токоферолов, фосфолипидов, каротиноидов и прооксидантов – металлов переменной валентности, хлорофиллов и др.

Изучены окислительные превращения триацилглицеролов под воздействием различных факторов, и в первую очередь технологических (температура, влага, давление), и свойства образующихся при этом продуктов. На основании анализа физиологических процессов, протекающих в организме человека, установлены

предельно допустимые величины содержания различных окисленных продуктов в растительных маслах, направляемых на пищевые цели [2].

Однако следует отметить, что к настоящему времени процессы окисления растительных масел изучены достаточно глубоко при температурах до 100°C. Процессы, протекающие при температуре выше 100°C, более сложные, а образующиеся при этом вещества отрицательно влияют на самочувствие человека, ухудшают вкус и запах масла и качество приготавливаемых продуктов питания, поэтому они требуют более широкого изучения.

Среди способов тепловой кулинарной обработки, которой подвергаются жиры в процессе приготовления пищи, наиболее жесткое воздействие на них оказывает жарка продуктов во фритюре (жарка в большом количестве жира). Этот способ широко распространен в производстве продуктов общественного питания и в пищевой промышленности. Количество используемых при жарке жиров измеряется в мировом масштабе миллионами тонн в год, так как фритюрная продукция пользуется большой популярностью [3].

При продолжительной жарке продуктов во фритюре качество фритюрных жиров изменяется: жиры темнеют, приобретают резкий неприятный запах, горький привкус. В жире накапливаются вторичные термостабильные продукты окисления и сополимеризации, количество которых не должно превышать 1% [4].

В связи с этим целью исследований являлось изучение влияния температурного воздействия на качественные характеристики и жирнокислотный состав растительных масел при создании стабильных купажей для фритюра. Первоначально предполагалось изучить жирнокислотный состав растительных масел, далее – провести процесс термической деструкции масел, исключив влияние кислорода воздуха и окисление масел путем барботирования образцов кислородом воздуха. Исследовать влияние выбранных факторов на растительные масла и функциональные продукты.

Основная часть. Объектами исследования были выбраны рапсовое – наиболее распространенное масло в Республике Беларусь и кукурузное – одно из наиболее перспективных альтернативных масел. Хлопковое масло – как одно из наиболее доступных масел, поставляемых из стран СНГ.

На первом этапе для растительных масел были определены основные показатели качества, характеризующие степень окисления растительных масел: кислотное (к. ч.) по ГОСТ 31933–2012 и перекисное (п. ч.) числа по СТБ ГОСТ Р 51487–2001.

Значения, полученные для растительных масел, представлены в табл. 1.

Таблица 1
Показатели качества базовых масел

Вид масла	К. ч., мг КОН/г	П. ч., ммоль ½ О/кг
Рапсовое	0,26	1,6
Кукурузное	0,32	1,6
Хлопковое светлое	0,40	3,1
Хлопковое темное	0,42	3,7

Также был исследован жирнокислотный состав исследуемых масел методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Приготовление метиловых эфиров жирных кислот осуществляли в соответствии с ГОСТ 31665 – 2012.

Условия проведения ГЖХ анализа: кварцевая капиллярная колонка (длина – 100 м, диаметр – 0,25 мм, нанесенная фаза – цианопропилфенилполисилоксан); ПИД детектор, газ-носитель – азот, объем вводимой пробы – 1 мкл. Начальная температура термостата колонок – 140°C в течение 4 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 180°C – изотермический режим в течение 40 мин. Программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 240°C – изотермический режим – 25 мин.

Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных смесей жирных кислот Restek 35077 и Restek 35079, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания.

Количественное содержание жирных кислот в исследуемых образцах определяли методом внутренней нормализации с помощью пакета Unichrome®.

Полученные результаты о составе жирных кислот триглицеридов масел представлены в табл. 2.

Как видно, компонентный состав кислот в основном представлен пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и линолевой кислотами. Результаты газохроматографического анализа показывают, что наибольшее количество линолевой (ω-6) кислоты содержится в рапсовом (53%) и хлопковых маслах (51–52%); однако при невысоком содержании линоленовой кислоты – менее 1%.

Полученные данные о составе растительных масел коррелируют с литературными данными [5] и подтверждают несбалансированность жирнокислотного состава. Хлопковые масла были исключены из дальнейших исследований на данном этапе по причине низкого содержания (около 0,1%) ω-3 кислоты.

Таблица 2

Жирнокислотный состав растительных масел

Наименование жирной кислоты	Содержание жирных кислот в мас. %			
	Рапсовое масло	Кукурузное масло	Хлопковое светлое масло	Хлопковое темное масло
Миристиновая	0,08	0,05	0,77	0,76
Пальмитиновая	8,41	5,03	23,13	22,85
Пальмитолеиновая	0,07	0,16	0,58	0,56
Стеариновая	3,14	1,74	2,32	2,34
Олеиновая	32,18	59,10	19,20	19,11
Линолевая	53,19	22,70	51,52	52,05
α -Линоленовая	1,16	8,09	0,10	0,14

Устойчивость масел к процессам окисления зависит в первую очередь от их жирнокислотного состава, воздействия тепла и света, концентрации и типа кислорода [6]. Эти факторы взаимно оказывают влияние на процесс окисления масла и выделить индивидуальный эффект их, как правило, затруднительно.

Масла, содержащие больше ненасыщенных кислот, окисляются быстрее, однако исследование жирнокислотного состава масел показало, что кукурузное и рапсовое практически не содержат насыщенных кислот, вследствие чего в дальнейших исследованиях данный фактор не учитывался.

Для определения воздействия кислорода масла подвергались активному аэрированию (100 см³/мин) в стеклянных пробирках кислородом воздуха в течение 120 ч при температуре 20°C.

Изменения в содержании ПНЖК представлены на рис. 1.

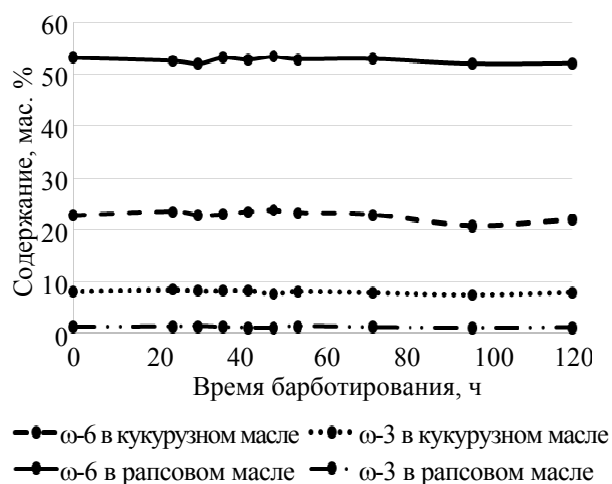


Рис. 1. Изменение в содержании ПНЖК рапсового и кукурузного масел, мас. %

Исследования показали, что окисление ненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха при комнатной температуре не происходит и их содержание остается постоянным.

Также следует отметить, что к. ч. аэрированных растительных масел характеризовалось значительной стабильностью и существенных изменений данного параметра также не наблюдалось.

Во фритюре растительное масло разогревается до температуры 160–180°C [7]. Исходя из этого для оценки термической стабильности масла помещали в аэрируемые азотом пробирки, нагревали до 180°C и выдерживали в течение заданного периода времени.

Зависимость показателя качества к. ч. растительных масел от температуры представлена на рис. 2.

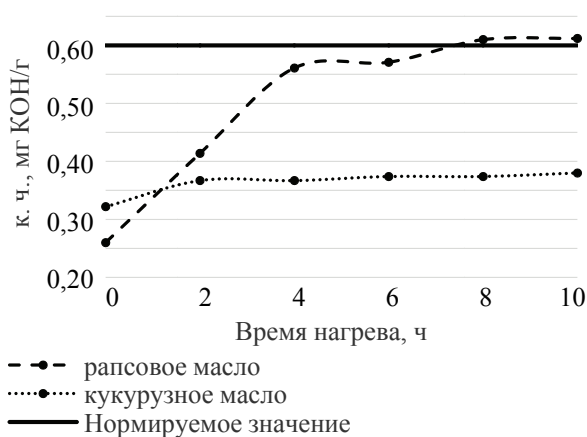


Рис. 2. Зависимость к. ч. от продолжительности нагрева

Как видно, кукурузное масло отличается большей термической стабильностью и значения к. ч. не превышают требования СТБ даже после продолжительного нагревания в течении 10 ч.

Исследование влияния температурного воздействия на содержание ПНЖК представлено в табл. 3.

Как видно, содержание ПНЖК рапсового и кукурузного масел незначительно снижается под действием температуры. Причем следует отметить, что в кукурузном масле содержание ω-3 кислот снизилось более значительно: с 9 до 5,50%. Однако положительным, на наш взгляд, является тот факт, что изменения в содержании наблюдаются только после температурного воздействия в течение 8 ч.

Таблица 3
Жирнокислотный состав растительных масел в процессе термического окисления

Время, ч	Рапсовое масло		Кукурузное масло	
	ω -6 кислоты	ω -3 кислоты	ω -6 кислоты	ω -3 кислоты
2	53,23	1,55	23,22	9,05
4	53,68	1,25	23,56	8,30
6	52,95	1,14	24,18	8,78
8	51,85	1,16	25,38	7,33
10	52,07	1,03	29,80	5,50

Заключение. Изучены составы кукурузного, рапсового и хлопковых масел. Анализ жирнокислотных составов триглицеридов показал, что основными жирными кислотами в составе данных масел являются пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и линолевая, в связи с чем данные растительные масла не могут обеспечить нужное соотношение ω -3 и ω -6 кислот, что обуславливает необходимость разработки купажей растительных масел.

В качестве сырья для получения купажей было рекомендовано применение кукурузного или рапсового масел по причине более высокого содержания ω -3 ненасыщенных жирных кислот в данных маслах.

Поскольку конечной целью работы является разработка функционального масложирового продукта, стабильного в условиях воздействия высоких температур, был выполнен анализ влияния термического окисления на к. ч. и содержание ненасыщенных жирных кислот. Установлено, что кукурузное масло демонстрирует большую термическую стабильность в процессе нагревания. Термоокисление в течение 10 ч не приводит к превышению нормируемых значений по показателю к. ч. Исследование температурного воздействия на содержание ПНЖК показало незначительное уменьшение ω -3 и ω -6 кислот как в рапсовом, так и в кукурузном масле.

Воздействие на растительные масла кислородом воздуха при температуре 20°C не привело к изменениям исследуемых показателей растительных масел.

Литература

1. Vesna Kostik, Shaban Memeti, Biljana Bauer. Fatty acid composition of edible oils and fats // *Journal of Hygienic Engineering and Design*. 2013. Vol. 4, pp. 112–116.
2. Журавлева Л. Н. Изучение окисления растительных масел при высокотемпературном нагреве во фритюре и разработка способов повышения их стабильности: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 2009. 24 с.
3. Демидов И. Н., Кузнецова Л. Н. Жиры, используемые для фритюра, проблемы качества и безопасности // *Масла и жиры*. 2013. № 11 / 12. С. 14–17.
4. Кушнир М. Л. Исследование термической стабильности рафинированного подсолнечного масла // *Вопросы химии и технологии*. 2013. № 2. С. 20–24.
5. Jana Orsarova / Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids // *Int. J. Mol. Sci*. 2015. Vol. 16, pp. 12 871–12 890.
6. Brimberg U. I., Kamal-Eldin A. On the kinetics of the autoxidation of fats: influence of prooxidants, antioxidants and synergists // *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 2003. Vol. 105, pp. 83–91.
7. Ковалев Н. И., Куткина М. Н., Кравцова В. А. Технология приготовления пищи. М.: Деловая литература, 2001. 552 с.

References

1. Vesna Kostik, Shaban Memeti, Biljana Bauer. Fatty acid composition of edible oils and fats. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 2013, vol. 4, pp. 112–116.
2. Zhuravleva L. N. *Izucheniye okisleniya rastitel'nykh masel pri vysokotemperaturnom nagreve vo frityure i razrabotka sposobov povysheniya ikh stabil'nosti. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The study of the oxidation of vegetable oils at high temperature in deep fat and the development of ways to improve their stability. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. St. Petersburg, 2009. 24 p.
3. Demidov I. N., Kuznetsova L. N. The fats used for frying, quality and safety issues. *Masla i zhiry* [Fats and oils], 2013, no. 11 / 12, pp. 14–17 (In Russian).
4. Kushnir M. L. Investigation of the thermal stability of refined sunflower oil. *Voprosy khimii i tekhnologii* [Issues of Chemistry and Technology], 2013, no. 2, pp. 20–24 (In Russian).
5. Jana Orsarova Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids. *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, vol. 16, pp. 12 871–12 890.

6. Brimberg U. I., Kamal-Eldin A. On the kinetics of the autoxidation of fats: influence of pro-oxidants, antioxidants and synergists. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2003, vol. 105, pp. 83–91.

7. Kovalev N. I., Kutkina M. N., Kravcova V. A. *Tekhnologiya prigotovleniya pishchi* [Cooking technology]. Moscow, Delovaya literatura Publ., 2001. 552 p.

Информация об авторах

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Ильина Галина Николаевна – аспирант кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Information about the authors

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

I'ina Galina Nikolaevna – PhD student, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Поступила 20.02.2016